

13



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 10 685 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 44 10 685.8
㉑ Anmeldetag: 28. 3. 94
㉒ Offenlegungstag: 5. 10. 95

㉓ Int. Cl.⁶:
C 08 L 71/02
C 08 J 11/16
C 07 D 307/08
// C 08 G 65/30,65/18,
C 07 D 323/00, B 01 J
29/06,21/16

DE 44 10 685 A 1

㉔ Anmelder:
Müller, Herbert, Dr., 67227 Frankenthal, DE

㉕ Erfinder:
Antrag auf Nichtnennung

㉖ Verfahren zur Depolymerisation von Polytetramethylenetherglykolen und Polytetramethylenethern

㉗ Polytetramethylenether und Polytetramethylenetherglykole werden unter der katalytischen Wirkung von amorphem Aluminiumsilicat, Kaolin und/oder Zeolith bei Temperaturen über 100°C selektiv mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit zu Tetrahydrofuran depolymerisiert.

DE 44 10 685 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08.95 508 040/65

4/29

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Depolymerisation von Polytetramethylenetherglykolen und cyclischen Polytetramethylenethern (Kronenether):

Polytetramethylenetherglykole, die als hochwertige polymere Glykole zur Herstellung von Polyurethanharzen Verwendung finden, werden durch Polymerisation von Tetrahydrofuran gewonnen. Im allgemeinen werden Polymerisationsprodukte mit Molekulargewichten zwischen 500 und 3000 benötigt.

Werden die Apparaturen zur Herstellung des Polytetrahydrofurans von einer Molekulargewichtseinstellung auf eine andere umgestellt, so fallen durch Produktvermischung nicht typgerechte Fraktionen an, die sich aus Polymeren unterschiedlicher Molekulargewichtsbereiche zusammensetzen. Um diese nicht typgerechte Ware einer wirtschaftlich tragbaren Verwendung zuzuführen, ist es beispielsweise erstrebenswert, sie zu Monomeren, nämlich in das Tetrahydrofuran, zurückzuverwandeln. Dieses Bedürfnis tritt immer dann auf, wenn durch unkontrollierte Vorgänge bei der Synthese Polymere anfallen, die der verlangten engen Spezifikation nicht entsprechen.

Bei der Herstellung von Polytetramethylenetherglykolen wird das Polymere, z. B. nach dem Verfahren der US-PS 2 751 419, durch wäßrige extraktive Behandlung gereinigt. Die dabei erhältlichen Abwässer führen gelöste Polytetramethylenetherglykole mit sich. Sie weisen deshalb einen sehr hohen chemischen Sauerstoffbedarf (COD) auf und belasten die Vorfluter. In der US-PS 4 115 408 wird ein Verfahren zur Depolymerisation von Polytetramethylenglykolether zu Tetrahydrofuran beschrieben, bei dem man solche Abwässer mit Schwefelsäure auf 150°C erhitzt. Dieses Verfahren ist vor allem aus zweierlei Gründen ungünstig. Erstens muß man bei Anwendung verhältnismäßig hoch konzentrierter Säure bei 150°C mit erheblichen Korrosionsschwierigkeiten rechnen, und zweitens ist nach durchgeführter Depolymerisation die verdünnte wäßrige Schwefelsäure zu neutralisieren, ehe man sie in die Vorfluter ablassen kann, wodurch diese mit einer erheblichen Salzfracht belastet werden.

Es ist auch schon vorgeschlagen worden, Polytetrahydrofuran durch Pyrolyse abzubauen (Makromolekulare Chemie 81 (1965), Seiten 38 bis 50). Diese Methode weist aber den Nachteil auf, daß die Zersetzung uneinheitlich abläuft und eine Vielzahl von Pyrolyseprodukten gebildet werden.

Sieht man von nicht zu vernachlässigendem Katalysatorverbrauch ab, so beschreibt das EP-A-052213 ein technisch brauchbares aber noch verbesserungswürdiges Verfahren zur Depolymerisation der Polytetramethylenetherglykole unter der katalytischen Wirkung von Bleicherden. Die Depolymerisationsgeschwindigkeit ist zu niedrig, der Katalysatorverbrauch zu hoch und der Katalysator sehr anfällig gegen Verunreinigungen im Substrat wie Estergruppen, Alkali- und Erdalkaliverbindungen sowie Aminen. Dieses erfindungsgemäße Verfahren weist diese Nachteile nicht auf.

Es war deshalb nach einem Verfahren zu suchen, das es erlaubt, Polytetramethylenetherglykol auf einfachere Weise und unter Vermeidung einer Umweltbelastung durch Salzfracht, Säure oder organischen Abfall quantitativ in Tetrahydrofuran zurückzuspalten.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man die Depolymerisation von Polytetramethylenetherglykol erfindungsgemäß durch Erhitzen von Polytetramethylenet-

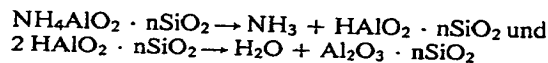
herglykol in Gegenwart von säureaktiviertem Kaolin, amorphem Aluminiumsilicat oder Zeolith auf 90 bis 180°C, vorzugsweise 100 bis 150°C vornimmt.

Durch das Verfahren der Erfindung wird das Polymere auf besonders vorteilhafte Weise und ohne Ausbeuteverlust in das Monomere zurückgespalten. Das erhaltene Monomere ist zudem von hervorragender Reinheit und kann deshalb nach Trocknung ohne weitere Behandlung mit sehr gutem Erfolg in die Polymerisation zurückgeführt werden. Die Katalysatoren werden durch für Bleicherden giftige Verunreinigungen nicht negativ beeinflusst. Kaolin ist ein natürliches Mineral der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2 \text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, das vor der Anwendung durch Behandlung mit einer Mineralsäure zusätzlich aktiviert werden kann. Dazu wird der Kaolin z. B. mit 10%iger Salzsäure und Wasser gewaschen und anschließend bei einer Temperatur von 100–150°C getrocknet.

Zeolithe sind kristalline, hydratisierte Aluminiumsilicate, die synthetisch hergestellt werden oder auch natürlich vorkommen. Durch Waschen mit Säuren werden sie in die protonisierte Form überführt und sind in diesem Zustand für die erfindungsgemäße Reaktion geeignet.

Das als Katalysator zu verwendende amorphe Aluminiumsilicat ist industriell häufig u. a. bei Crackreaktionen verwendeter Katalysator. Im Vergleich zur natürlich vorkommenden Bleicherde haben die synthetischen, amorphen Aluminiumsilicate den nicht gering einzuschätzenden Vorteil, daß die katalytische Aktivität durch das Herstellungsverfahren gesteuert eingestellt werden kann. Aluminiumsilicate besitzen an der Oberfläche saure Zentren. Aktivität und Selektivität der Katalysatoren hängen sowohl von der Konzentration als auch der Stärke der sauren Zentren ab. Zur Herstellung der amorphen Aluminiumsilicate, die z. B. auch als Crackkatalysatoren großtechnisch bei der Erdölverarbeitung eingesetzt werden, wird im allgemeinen eine verdünnte Wasserglaslösung mit Schwefelsäure versetzt.

Dabei bildet sich Kieselgel, dem nach bestimmter Alterungszeit Aluminiumsulfatlösung und Ammoniak zugesetzt werden. Der pH-Wert liegt dabei im schwach sauren Bereich. Das sich bildende Aluminosilicatgel wird abfiltriert, fremdionenfremd gewaschen, getrocknet und kalzinert. Dabei entstehen nach den Gleichungen



Brönstedt- und Lewis-Säurezentren. Die Herstellbedingungen haben großen Einfluß auf die physikalische Struktur der Aluminosilicate. So z. B. führen höhere Silicatkonzentrationen der Wasserglaslösung, höhere Alterungstemperaturen des Kieselgels zu Katalysatoren mit größerem Porenvolumen und größerer spezifischer Oberfläche. Eine umfassende Abhandlung über diese Zusammenhänge findet sich in einer Arbeit von K. D. Ashley et al. in Industrial Engineering Chemistry (1952), 44 S. 2857–2863.

Für die Depolymerisation der Polymethylenglykolether wird nur eine geringe Menge des Katalysators benötigt. Vorteilhafte Ergebnisse werden erzielt, wenn man sie in einer Konzentration von z. B. 0,1 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Polymere, anwendet, natürlich können auch geringere oder größere Mengen zur Anwendung kommen. Zweckmäßigerweise wird man 0,2 bis 0,5 Gew.% an Katalysator angewendet. Der ein-

mal verwendete Katalysator kann beliebig oft für eine erneute Depolymerisation verwendet werden.

Zur Durchführung des Depolymerisationsvorganges wird das Polymere mit der Bleicherde gemischt und auf Reaktionstemperatur erhitzt. Etwa ab 90 bis 100°C setzt die Reaktion ein. Sie ist bei 100 bis 130°C genügend schnell, um die Umsetzung technisch durchzuführen, gibt man z. B. eine Katalysatormenge von 1 Gew.% zum Polymeren und erhält die Reaktionstemperatur auf 130°C, so ist die Depolymerisation nach etwa 3 bis 4 Stunden vollständig abgelaufen. Im Zersetzungsgefäß befindet sich keine organische Substanz mehr, sondern lediglich der eingesetzte anorganische Katalysator. Er kann für eine erneute Behandlung direkt verwendet werden. Werden höhere Temperaturen oder höhere Konzentrationen an Al_2O_3 Katalysator angewendet, so läuft die Reaktion schneller ab.

Wegen Wiederverwendbarkeit des eingesetzten Katalysators ist die spezifische Katalysatoreinsatzzahl sehr gering; selbst wenn die Polytetramethylenether durch Alkali, Amine, Hydroperoxid und Ester verunreinigt sind. Will man den Katalysator dennoch entfernen, so kann er als inertes, natürliches, anorganisches Material gefahrlos deponiert werden. Das Verfahren kann kontinuierlich und diskontinuierlich durchgeführt werden.

Daß man Polytetramethylenglykolether mit Bleicherden depolymerisieren kann, ist sehr überraschend, da aus der US-PS 3 433 829 bekannt ist, daß man durch Behandlung von Tetrahydrofuran mit Bleicherden bei Temperaturen von 20 bis 200°C Polytetrahydrofuran erhält. Dies war auch für die Aluminiumsilicate Kaolin und Zeolith und insbesondere amorphes Aluminiumsilicat zu erwarten.

Die in dem Beispiel genannten Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel

Ein Reaktionsgefäß, das mit Heizung, Rührer und absteigendem Kühler ausgerüstet ist, wird mit 400 Teilen Polytetramethylenetherglykol vom Molekulargewicht 2000 und 1 Teil Kaolin-Pulver (JT. Baker Chem. Comp., USA, mit 10%iger HCl und Wasser gewaschen) beschickt und anschließend unter Rühren auf 130°C erhitzt.

Oberhalb von 100°C beginnt die Tetrahydrofuran-Abspaltung. Nach 1 Stunde werden 399 bis 400 Teile Tetrahydrofuran in der dem Kühler angeschlossenen Vorlage erhalten. Als Rückstand bleiben im Rührbehälter 1 Teil des eingesetzten pulvrigen Katalysators. Im erhaltenen Tetrahydrofuran werden neben geringen Wassermengen, die aus dem eingesetzten Katalysator und der Depolymerisation stammen, keine Verunreinigungen durch gaschromatographische Analyse festgestellt.

Mit dem im Rührbehälter verbliebenen nun wasserfreien Kaolin werden noch 20mal 400 Teile Polytetramethylenglykolether vom Molekulargewicht 1000 bis 650 wie oben beschrieben depolymerisiert. Eine Verringerung der Katalysatoraktivität wird hierbei nicht festgestellt. Auch diese Umsetzungen verlaufen quantitativ. Mit derselben Selektivität und Reaktionsgeschwindigkeit werden mit 1 Gew. Teil eines Zeolith X der Zusammensetzung $\text{Na}_{96}(\text{AlO}_2)_{96}(\text{SiO}_2)_{87}260 \text{ H}_2\text{O}$ (Hersteller J. T. Baker Chem. Comp. Co., USA) 10000 Gew. Teile Polytetramethylenglykolether zu Tetrahydrofuran depolymerisiert. Ebenso mit einem synthetischen amorphem Aluminiumsilicat (87 Gew.% SiO_2 , 13 Gew.% Al_2O_3 ,

Hersteller J. T. Baker Chem. Co., USA).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Depolymerisation von Polytetramethylenetherglykolen und Polytetramethylenethern, dadurch gekennzeichnet, daß man Polytetramethylenether in Gegenwart von Kaolin, amorphem Aluminiumsilicat und/oder Zeolith auf Temperaturen von 90 bis 180°C erhitzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Temperaturen von 100 bis 150°C erhitzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man, bezogen auf Polytetramethylenglykolether, 0,1 bis 1 Gewichtsprozent Kaolin, amorphes Aluminiumsilicat und/oder Zeolith anwendet.

